Über
das Atomgewicht des Rhodiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

AGAD.
LOGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Kurt Renz
aus Stuttgart.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 1908.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1909.

127

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542703_0052

Meiner verehrten Schwägerin Bertha

sowie meinen Geschwistern

in Dankbarkeit.

Das Atomgewicht des Rhodiums ist auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen in der letzten Zeit von A. Hüttlinger[1]) neu bestimmt worden. Zu diesen Untersuchungen diente das so leicht darstellbare Chloropentamminrhodiumchlorid, das von Gutbier in Gemeinschaft mit Hüttlinger im Zustande größter Reinheit gewonnen und mit sehr befriedigendem Erfolge analysiert werden konnte. Zur Bestätigung des von den genannten Forschern erhaltenen Resultats schien es Herrn Professor Dr. A. Gutbier wünschenswert, noch weitere Analysen der Chlorverbindung, mit denen Herr H. Dittmar beauftragt wurde, auszuführen und noch eine andere Rhodiumverbindung zur Atomgewichtsbestimmung heranzuziehen. Die Wahl fiel auf das analoge Bromopentamminrhodiumbromid, und mir wurde die Aufgabe zu teil, diese Verbindung darzustellen und zu analysieren.

Ehe ich auf die Beschreibung meiner Untersuchung eingehe, möge es mir gestattet sein, kurz über die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von Rhodium zu berichten.

Geschichtliches.

Im Jahre 1814 unternahm Berzelius[2]) erstmals mit einer kleinen ihm von Wollaston zur Verfügung gestellten Menge Rhodiums Versuche, welche die Atomgewichtsbestimmung dieses Metalles zum Zweck hatten. 14 Jahre später unterzog er[3]) die damals erhaltenen Resultate einer eingehenden Revision, nach-

[1]) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1907.
[2]) Ann. Phil. 3, (1814) 352; Schw. 22, (1814) 317.
[3]) Pogg. Ann. 13, (1828) 435.

dem er zu der Einsicht gelangt war, daß jene Versuche auf falschen Voraussetzungen basiert hatten. Er fand nun durch zwei Analysen, bei denen er Kaliumpentachlororhodiat durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre reduzierte, das entstandene Rhodiummetall auswusch und dieses, sowie die im Filtrat gesammelte Menge Chlorkalium wog, für das Atomgewicht die Zahlen 104,34 und 103,71. Das Molekulargewicht des Chlorkaliums setzte er dabei zu 74,594 voraus. Aus dem Chlorverlust allein und dem Gewicht des erhaltenen Rhodiums berechnet sich beim ersten Versuch für Rhodium der Wert 104,31, aus dem zweiten 104,19 (Cl = 35,457).

In der Zwischenzeit, 1825, hatte sich Th. Thomson[1]) bemüht, das Atomgewicht des Rhodiums durch Analyse des von Wollaston dargestellten Natriumhexachlororhodiats zu ermitteln. Das Ergebnis dieses Versuches war die Zahl 110,9, welche indes im weiteren Verlauf der Untersuchungen als viel zu hoch verworfen werden mußte.

Claus[2]), welcher fast alle damals bekannten Rhodiumverbindungen analysierte, nimmt die Zahl 104,4 für das Verbindungsgewicht des Rhodiums an, ohne jedoch selbst Versuche über die Stichhaltigkeit dieser Annahme gemacht zu haben.

Von Clarke[3]) ausgeführte Bestimmungen ergaben Rh = 104,05.

Wenn man ganz davon absieht, daß dem Analytiker jener Zeiten bei weitem nicht die Hilfsmittel zu Gebote standen, wie uns heute, somit eine große Anzahl von Fehlerquellen auf keine Weise ausgeschaltet werden konnten, so ist bei der Beurteilung der oben angeführten Zahlen allein schon Bunsens Ansicht[4]) von ausschlaggebender Bedeutung. Derzufolge ist es sicher, daß die von Berzelius u. a. für rein gehaltenen Rhodiumpräparate noch erhebliche Mengen von Iridium enthalten haben. Es ist dies eine Annahme, welche an Wahrscheinlichkeit nur gewinnt, wenn man in Betracht zieht, was für enorme Schwierigkeiten sich der Trennung des Rhodiums von Iridium entgegenstellen. Und da das Atomgewicht des Iridiums nach

[1]) Schw. **47**, (1828) 6.
[2]) Bull. Acad. Petersb. **2**, (1860) 158.
[3]) Phil. Mag. [5] **12**, (1881) 101.
[4]) Ann. **146**, (1868) 266.

dem jetzigen Stand der Erkenntnis beinahe das Doppelte von dem des Rhodiums beträgt, so sind jene allzuhohen und unter einander stark differierenden Zahlen leicht erklärt.

In neuerer Zeit gelangte S. M. Jörgensen[1]) im Verlauf einer ausgedehnten Untersuchung über Rhodiumammoniakverbindungen zu dem Schluß, daß sich das Chloropentamminrhodiumchlorid und die entsprechende Bromverbindung vortrefflich zu einer genauen Atomgewichtsbestimmung verwenden lassen dürften. Denn beide seien ausgezeichnet durch ungemeine Beständigkeit gegen Reagentien und ließen sich wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit mit großer Garantie rein darstellen; auch sei ihr Rhodiumgehalt in prinzipiell höchst einfacher Weise zu ermitteln. Übrigens seien die Atomgewichte der anderen in diesen Salzen vertretenen Elemente den am sichersten bestimmten zuzuzählen.

Jörgensen stellte den Rhodiumgehalt des Chloropentamminrhodiumchlorids viermal in jedesmal verschieden dargestellten Präparaten fest unter Zugrundelegung von Clarke's Atomgewichten: H = 1,0023; N = 14,092; Cl = 35,451.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

1) 34,99%; 2) 34,95%; 3) 35,00%; 4) 34,99%, woraus sich als Mittel 34,985% Rhodium und das Atomgewicht des Metalls zu 103,06 berechnet. Bei zwei Analysen des Bromopentamminrhodiumbromids erhielt er die Zahlen 103,01 und 103,05. Er folgert daraus, daß die Zahl 103 der Wahrheit sehr nahe komme. Indessen bezeichnet er selbst diese Versuche und Resultate nur als vorläufige.

Eine im Jahre 1890 von Karl Seubert und K. Kobbé[2]) veröffentlichte Arbeit stellt auf Grund von Analysen des Chloropentamminrhodiumchlorids das Atomgewicht zu 102,7 (bezogen auf H = 1) fest. Diese Forscher, sowie H. Hüttlinger[3]), welch letzterer — ebenfalls durch Analysen der genannten Verbindung — die Zahl 102,92 (O = 16) fand, haben sich im allgemeinen an die von Jörgensen empfohlenen Versuchsbedingungen gehalten.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] 27, (1883) 433.
[2]) Ann. 260, (1890) 314.
[3]) l. c.

Reindarstellung der Materialien.

I. Als Ausgangsmaterial stand mir eine relativ große Menge von Rhodium zur Verfügung, das Herrn Professor Dr. A. Gutbier von W. C. Heraeus in Hanau gütigst überlassen worden war.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß das Metall nach allen Richtungen hin mit unendlich großer Sorgfalt untersucht worden ist. Diese letztgenannten Untersuchungen hat Herr Professor Dr. A. Gutbier persönlich ausgeführt und demgemäß sich vorbehalten, darüber später selbst zu berichten. Es sei an dieser Stelle nur mitgeteilt, daß das mir übergebene Rhodium bereits zweimal über Chloropentamminrhodiumchlorid gereinigt war und sich nach meinen eigenen Untersuchungen als absolut rein erwies. Nicht die geringste Spur eines fremden Metalls, auch nicht von Iridium, das ja bekanntlich ein oft aufgefundener Begleiter von Rhodium ist und auf das mit Hilfe aller je bekannt gewordener Hilfsmittel und Reaktionen eifrigst gefahndet wurde, konnte in dem Präparate, das zu meinen Untersuchungen diente, nachgewiesen werden.

II. Ihrer eminenten Wichtigkeit entsprechend höchst mühselig und zeitraubend war die Reinigung des Wassers. Wir gingen von dem gewöhnlichen destillierten Wasser des Laboratoriums aus, von dem wir eine größere Menge vierzehn Tage lang unter gelegentlichem Umschütteln über reinstem Kalk[1]) stehen ließen. Dann destillierten wir dieses Wasser aus einer Platinretorte mit Hilfe eines Glaskühlers, der schon seit Jahren ausschließlich diesen Zwecken dient. Die mittleren Fraktionen wurden in braunen Flaschen von 5 l Inhalt gesammelt, dann mit kristallisiertem Kaliumpermanganat und Alkali versetzt und abermals aus einer Platinretorte unter Anwendung eines Quarzkühlers fraktioniert destilliert. Das derart gereinigte Wasser war schon sehr rein, wurde aber nochmals mit primärem Kaliumsulfat versetzt und mit Hilfe des Quarzkühlers fraktioniert destilliert. Herr Dr. F. Falco hatte die Güte, mit diesem Material Leitfähigkeitsbestimmungen auszuführen, die die außerordentlich große Reinheit des Wassers schlagend bewiesen. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß eine größere Menge des Wassers beim schnellen Eindampfen

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

in einer gewogenen Platinschale nicht den geringsten wägbaren oder sichtbaren Rückstand hinterließ.

Selbstverständlich wurde von diesem Wasser unmittelbar vor dem Gebrauche die jeweils nötige Menge nochmals aus der Platinretorte mittels des Quarzkühlers fraktioniert abdestilliert.

III. Sehr viel Zeit nahm die Darstellung des in größerer Menge benötigten Broms und der Bromwasserstoffsäure in Anspruch.

Reinstes Brom von E. Merck-Darmstadt wurde nach einem von G. P. Baxter[1]) angegebenen Verfahren folgendermaßen gereinigt. Aus einem Teile des Broms wurde mit Hilfe von reinstem, halogenfreien Kalk und reinstem, frisch bereiteten Ammoniak Calciumbromid dargestellt, in dem man den Rest des Broms auflöste und dann aus der Lösung abdestillierte. Das Destillat wurde mit seinem mehrfachen Volumen Wasser bedeckt und durch Einleiten von reinstem arsenfreien Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoff übergeführt.

Das zur Entwickelung des reinen Schwefelwasserstoffs dienende Ferrosulfid war durch Fällen einer reinen Ferrosulfatlösung mit selbst bereitetem Schwefelammonium erhalten. Der gründlich gewaschene Niederschlag wurde mit reinster, verdünnter Schwefelsäure, die noch von der von A. Gutbier und R. L. Janssen[2]) ausgeführten Synthese des Wismutsulfats herstammte, zersetzt und das entweichende Gas sorgfältig mit dem reinsten Wasser gewaschen.

Nach der Filtration wurde die Bromwasserstoffsäure zur Entfernung des Jods unter gelegentlichem Zusatz von geringen Mengen Kaliumpermanganat gekocht. Zum Schlusse erhitzte man die Säure mit der äquivalenten Menge von Permanganat und fing das Brom in einem mit Eis gekühlten Kolben auf.

Die Hälfte dieses reinen Broms wurde auf Bromwasserstoff verarbeitet, wie folgt. Eine Portion von sorgfältigst gereinigtem, roten Phosphor wurde in einem ausgedämpften Erlenmeyerkolben, wie ihn A. Gutbier und H. Mehler[3]) zur Atomgewichtsbestimmung von Wismut konstruiert haben, in dem reinsten Wasser aufgeschlämmt. Dann ließ man mittels

[1]) Z. anorg. Chem. 50, (1906) 389.
[2]) J. prakt. Chem. [2] 78, (1908) 421.
[3]) J. prakt. Chem. [2] 78, (1908) 409.

des Tropftrichters unter beständigem Schütteln des Kolbens das in der soeben beschriebenen Weise gereinigte Brom sehr langsam zutropfen und kühlte den Kolben, um die unter starker Wärmeentwickelung vor sich gehende Reaktion zu mäßigen, mit fließendem Wasser. Etwa entweichender Bromwasserstoff wurde durch die mit reinstem Wasser gefüllte Vorlage absorbiert, aber zu den weiteren Versuchen nicht verwendet.

Die so erhaltene Bromwasserstoffsäure wurde etwas verdünnt und zur Entfernung des überschüssigen Phosphors durch säurefeste Filter filtriert. Nun wurde die Säure fraktioniert destilliert, bis sie sich als vollkommen frei von selbst den geringsten Spuren einer Phosphorverbindung erwies. Äußerst sorgfältige Versuche bewiesen, daß das schließlich erhaltene Produkt außer Brom kein anderes Halogen enthielt; trotzdem wurde die Säure unter Zugabe von einer geringen Menge einer $^1/_{100}$-Normalkaliumpermanganatlösung nochmals fraktioniert und dann noch zweimal unter Verwerfung des ersten und letzten Anteils destilliert.

Der Apparat, in dem diese Destillationen vorgenommen wurden, war derselbe, den H. Gebhardt in seiner Dissertation [1]) beschrieben hat, und alle dort angegebenen Vorsichtsmaßregeln wurden auch von mir beobachtet.

Die letzte fraktionierte Destillation wurde kurz vor der Verwendung der Säure vorgenommen.

IV. Zur Gewinnung von Ammoniak wurde von empyreumatischen Stoffen freies, reinstes, konzentriertes Ammoniakwasser erhitzt. Man ließ das zuerst entwickelte Gas entweichen, leitete das dann aufzufangende durch mehrere hohe Trockentürme und ließ es in einer mit Eis gekühlten Platinflasche von reinstem Wasser absorbieren. Es ist überhaupt peinlichst vermieden worden, daß ammoniakalische Flüssigkeiten mit Glas in Berührung kamen.

V. Das mir von Herrn Professor Dr. A. Gutbier übergebene Kaliumbromid war sehr rein, enthielt weder Chlorverbindungen, noch Bromat, wurde aber trotzdem noch durch vierzehnmalige Kristallisation aus dem reinstem Wasser weiter gereinigt.

---

[1]) Erlangen, 1908, S. 11.

Reindarstellung des Analysenmaterials.

Zur Darstellung des Bromopentamminrhodiumbromids schlug Jörgensen[1]) drei verschiedene Wege vor:

1. Aufschließen von metallischem Rhodium mit Zink und Auflösen des Rhodiumzinks in bromhaltiger, konzentrierter Bromwasserstoffsäure, Wegkochen des überschüssigen Broms und Abrauchen der Salzmasse mit überschüssigem Ammoniak, darauf Digerieren mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad zur Abscheidung des Purpureobromids.

2. 25 g Chloropentamminrhodiumchlorid werden in 150 ccm Natronlauge unter $^1/_2$- bis 1stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Die fast farblose Flüssigkeit enthält dann basisches Roseochlorid. Nach dem Erkalten versetzt man dieselbe unter Kühlung mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure im Überschuß. Fast alles Rhodium fällt dann als Roseobromid aus.

3. Aus dem Chlorochlorid stellt man durch Zusammenreiben mit feuchtem Silberoxyd Purpureorhodiumhydrat dar. Das Filtrat vom Chlorsilber und überschüssigen Silberoxyd wird dann ca. eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dadurch wird das Purpureorhodiumhydrat in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid $Rh\,[5\,NH_3]\,Cl_3$, $2\,H_2O$ und Roseorhodiumhydrat $Rh\,[5\,NH_3]\,(OH)_3$ verwandelt. Dann wird die Lösung noch einmal mit Silberoxyd innig durchgeschüttelt und vom Chlorsilber und Silberoxyd abfiltriert; diese beiden Substanzen werden auf dem Filter solange ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion der Waschflüssigkeit fast ganz verschwindet. Das Filtrat, welches nur Roseohydrat enthält, wird mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisiert und mit einem Überschuß dieser Säure 2 Stunden auf dem Wasserbad digeriert, wobei sich fast alles Bromobromid als gelbgefärbter, ziemlich großkrystallinischer Niederschlag abscheidet.

Von diesen drei Darstellungsmethoden glaubten wir Abstand nehmen zu müssen, und zwar wegen der Gefahr, daß das Präparat, welches ja zur Atomgewichtsbestimmung dienen sollte, Spuren von den bei den Reaktionen beteiligten Stoffen, insbesondere

[1]) J. prakt. Chem. [2] **27**, (1883) 461.

Chlor, hartnäckig festhalten würde. Zudem ist das Aufschließen des Rhodiums mit Zink infolge der hohen Bildungswärme des Rhodiumzinks stets mit erheblichen Verlusten an Rhodium verbunden, indem beim Eintragen des Rhodiumpulvers in das geschmolzene Zink lebhaftes Spratzen stattfindet.

Wir entschlossen uns daher zu einer Methode des Aufschließens, welche derjenigen von Wöhler — Erhitzen des Rhodiums mit Chlornatrium im Chlorstrom — entspricht.

Wir setzten ein Gemenge von einem Teil Rhodium mit drei Teilen Bromkalium der Einwirkung von dampfförmigem Brom bei erhöhter Temperatur aus. Zu diesem Zweck bedienten wir uns des in Fig. 1 abgebildeten Apparates. In einem Kipp'schen Apparat wurde Kohlendioxyd aus ausgekochtem Marmor und verdünnter reinster Salzsäure entwickelt, das, in zwei Wasch-

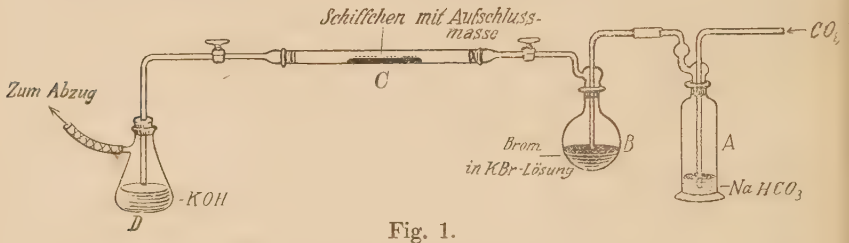


Fig. 1.

flaschen A durch Natriumbikarbonatlösung gewaschen, in den Kolben B tritt, welcher eine gesättigte Lösung von Brom in Bromkaliumlösung enthält. Das Kohlendioxyd beladet sich hier mit Bromdampf. So gelangt das Brom in die aus schwer schmelzbarem Glas gefertigte Röhre C, in der ein geräumiges Schiffchen aus feinstem Meißner Porzellan gefüllt mit dem Rhodium-Bromkaliumgemisch auf schwache Rotglut erhitzt wird. Das nicht in Reaktion mit dem Rhodium getretene Brom passiert dann den mit konzentrierter Kalilauge beschickten Kolben D — am einfachsten nimmt man eine seitlich tubulierte Saugflasche —, wo es möglichst unschädlich gemacht wird. Etwa auf diese Weise nicht gebundenes Brom geht durch den Tubus der Saugflasche in den Abzug. Selbstverständlich waren die Verbindungen der Röhre C mit dem Bromentwicklungskolben B, bzw. mit dem Kolben D, sowie der Verschluß des Bromentwicklungskolbens aus Glasschliffen hergestellt.

Von dem Rhodiumbromkaliumgemenge wurde jede Portion je dreimal eine halbe Stunde lang im Bromstrome erhitzt, nachdem stets die etwas zusammengesinterte schwarzgrüne Masse im Achatmörser wieder fein pulverisiert war. Auf diese Weise gelang es uns, 76% von dem angewandten Rhodium in wasserlösliche Form überzuführen.

Eine Probe des als Aufschlußprodukt erhaltenen Kaliumpentabromorhodiats, $K_2 Rh Br_5$, wurde aus schwach bromwasserstoffsaurem Wasser durch sehr langsame Verdunstung umkrystallisiert und Herrn Professor Dr. H. Lenk zur krystallographischen Untersuchung vorgelegt. Es konnten jedoch leider unter den rosettenartig miteinander verwachsenen Krystallblättchen von wenig scharf ausgeprägten Konturen keine näher bestimmbaren Individuen ausgesondert werden. Immerhin ließ sich feststellen, daß das mit 12 Molekülen Wasser krystallisierende Salz monoklinen Habitus aufweist.

Konnte durch Wägung keine wesentliche Bromaddition mehr konstatiert werden, so wurde die erkaltete Salzmasse in heißem Wasser gelöst, vom nicht aufgeschlossenen Rhodium abfiltriert und das Filtrat nach dem Erkalten sehr oftmals mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbad abgeraucht. Alsdann wurde zur Umwandlung von Roseobromid in Purpureobromid eine halbe bis eine Stunde lang mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine herausgenommene Probe der Salzmasse mit Ferricyankalium keinen Niederschlag von Roseorhodiumferricyanid mehr gab, und das dem Purpureosalz beigemengte Bromkalium durch Dekantieren mit kaltem Wasser, dem ein paar Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, größtenteils entfernt. Dann wurde die Substanz auf kleine Filter gebracht und durch andauerndes Waschen mit reinem Wasser von den letzten Spuren des Bromkaliums befreit. Mit dem Waschen wurde solange fortgefahren, bis spektroskopische Prüfung auch bei schärfster Beobachtung keine Kaliumlinien mehr erkennen ließ.

Das so erhaltene, schon ziemlich reine Salz wurde nun in Platinschalen in ca. 10%igem heißen Ammoniak gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt und in eisgekühlte kon-

zentrierte Bromwasserstoffsäure filtriert. Dann erwärmten wir einige Zeit auf dem Wasserbad, um das etwa mit ausgefallene, in Wasser relativ leicht lösliche und daher beim nachfolgenden Auswaschen zu Verlust gehende Roseosalz in Purpureosalz zu verwandeln. Durch nochmaliges Umkrystallisieren auf die gleiche Weise und sorgfältiges Auswaschen wurde ein Präparat erhalten, das nun noch fünfmal in gleicher Weise durch Lösen in Ammoniak, Ausfällen und Waschen gereinigt wurde.

Endlich befreiten wir die tiefgelbe, äußerst sorgfältig gewaschene Salzmasse auf dem Filter durch schwaches Saugen von der größten Menge des noch anhaftenden Wassers, brachten sie in eine Platinschale und bewahrten sie in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten evakuierten Exsikkator zwei bis drei Tage lang auf. Dann wurde in einem inwendig mit Porzellanplatten ausgekleideten Trockenschrank unter Anwendung eines zuverlässigen Thermoregulators acht Tage lang bei 100° getrocknet. Jetzt zeigte das Salz konstantes Gewicht[1]).

Es sind auch hier zahlreiche Versuche angestellt worden, um nachzuweisen, ob das schließlich benutzte Salz Spuren von Wasser enthalte. Alle diese Untersuchungen haben aber nur ein negatives Resultat ergeben.

Es erscheint angebracht, Einiges über die Eigenschaften der Verbindung, die mir zur Atomgewichtsbestimmung gedient hat, zu sagen.

Den durch Einlagerung von Ammoniak entstandenen komplexen Verbindungen des Kobalts, Chroms, Iridiums u. a. stellen sich als ausgesprochene Analoga solche des Rhodiums zur Seite. Es handelt sich bei diesen in erster Linie um die zwei Reihen vom Typus:

1. $[Me(NH_3)_6]X_3$ 2. $[Me(NH_3)_5]X_2$, X

worin Me ein Atom Rhodium, X einen einwertigen Säurerest vorstellt.

[1]) Herr Professor Dr. A. Gutbier hat mich gebeten, hier mitzuteilen, daß er selbst über die Reindarstellung des Analysenmaterials eingehender berichten wird. Ich kann mich daher auf die oben gemachten Angaben beschränken.

Zur Erklärung von Isomerieerscheinungen, deren man bei den Amminverbindungen des Kobalts, Chroms und Platins eine ganze Anzahl beobachtet hatte, stellt A. Werner[1]) oktaëdrische Raumformeln auf. Diejenige für die erste Reihe, die Reihe der Hexamminsalze, ist nach ihm durch Fig. 2 veranschaulicht. Hier wären also keine Isomeren zu erwarten. Ebensowenig bei den durch Austritt eines Moleküls NH_3 und Einlagerung eines vorher in ionogener Bindung befindlichen Säurerests in den komplex entstandenen Acidopentamminsalzen, zu welchen das Bromopentamminrhodiumbromid gehört. Von den Disubstitutionsprodukten, den sog. Diacidopentamminsalzen, an müssen Isomere existieren,

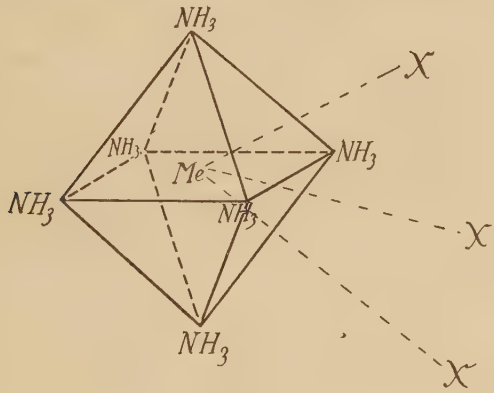


Fig. 2.

welche freilich im Falle des Rhodiums noch nicht aufgefunden worden sind.

In vorliegender Arbeit interessiert uns ausschließlich Typus 2. Er unterscheidet sich in charakteristischer Weise dadurch von dem ersten, daß von seinen drei Bromatomen unmittelbar nur zwei durch Silberion nachgewiesen und abgeschieden werden können. Während also Typus 1 alle drei Säureradikale in ionogener Bindung enthält, ist dies in Typus 2 nur bei zweien der Fall; das dritte ist im Kation festgelegt und keiner selbständigen Reaktion fähig. Ferner werden auch durch konzentrierte Schwefelsäure nur die beiden als Anionen auftretenden Halogenatome eliminiert. Das dritte dagegen verhält sich indifferent und

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Geb. d. anorg. Chemie, 1905.

spielt seine Rolle als Konstituend des Komplexes in dem entstandenen Halogenopentamminsulfat weiter.

Sehr charakteristisch ist auch das Verhalten der Acidopentamminhalogenide gegen feuchtes Silberoxyd[1]). Bei längerer Behandlung mit dieser Base werden jenen Salzen die beiden dissoziierbaren Halogenatome entzogen, und man erhält stark alkalisch reagierende, salzähnliche Massen aus dem Filtrat vom Halogensilber, die Ammoniak aus Ammonsalzen austreiben und begierig Kohlensäure absorbieren. Es sind die Acidopentamminbasen. Die entsprechenden Rhodiumbasen sind nach Jörgensen noch leichter zu erhalten, als diejenigen des Kobalts und Chroms, und kommen an Stärke dem Kali und Natron gleich.

Die Eigenschaften des Bromids korrespondieren im großen und ganzen mit denen des Chlorochlorids. Nur haben wir die in der Literatur bis jetzt nirgends ausgesprochene Erfahrung gemacht, daß das Bromobromid beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, wenn längere Zeit gekocht wird, eine nicht unwesentliche Zersetzung erfährt, derzufolge bei der Analyse dann ein zu hoher Gehalt an Rhodium gefunden wurde. Es entsteht nämlich an Stelle des zitronengelben Purpureobromids ein schmutzigbrauner, feinpulveriger Niederschlag von wechselnder prozentischer Zusammensetzung. Unter dem Mikroskop ließ sich konstatieren, daß dieser Niederschlag aus einem Gemenge unveränderter reingelber Bromopentamminbromidkryställchen mit einer nicht überwiegenden Anzahl bräunlicher Krystalle von anscheinend monoklinem Habitus bestand.

Das Purpureobromid scheint demnach doch nicht in allen Stücken ebenso beständig zu sein, wie das entsprechende Purpureochlorid. Nichtsdestoweniger wurde durch Einhalten von Vorsichtsmaßregeln, deren bei Beschreibung der Darstellung des Analysenmaterials gedacht worden ist, das Salz in größter Reinheit gewonnen.

Das Bromopentamminrhodiumbromid schießt bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser in schön kanariengelben Krystallen von starkem, diamantähnlichen Glanz an, die fest an der Glaswand haften und wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes in reinem Wasser fast mikroskopisch klein geraten. Sie

[1]) J. prakt. Chem. [2] **27**, (1883) 450.

sind nach Topsöes Untersuchungen[1]) völlig isomorph mit den Krystallen des Chlorochlorids, aber besser ausgebildet als diese. Das Salz krystallisiert im rhombischen System in anscheinend oktaëdrischen Kombinationen der zwei Domen, neben welchen indessen hier sehr kleine Flächen der beiden Pinakoïde (001)·(100) zur Beobachtung gelangten.

In verdünnter kalter Bromwasserstoffsäure löst sich das Bromobromid nicht merklich; heiße Bromwasserstoffsäure löst nur wenig und läßt dieses Wenige beim Erkalten größtenteils wieder ausfallen. Bei längerem Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure aber färbte sich nach unseren Beobachtungen das Salz orange- bis ziegelrot. Ob es sich hierbei um die Bildung eines oder des andern der Dibromotetramminbromide des Rhodiums handelte, ist eine Frage, der, als nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehörig, nicht näher getreten werden konnte.

In kaltem, sowie in heißem Wasser ist das Bromobromid entsprechend weniger löslich als das Chlorochlorid. In Alkohol ist es überhaupt unlöslich.

Dagegen wird es relativ leicht von verdünntem, heißen Ammoniak aufgenommen und zwar in umso größeren Mengen, je länger es damit erhitzt wird. Selbstverständlich muß das abdunstende Ammoniak von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Da nun unter gleichen Bedingungen nach Jörgensen das Purpureochlorid in Roseosalz von der Zusammensetzung $Rh\,[5\,NH_3]Cl_3$, $2\,H_2O$ übergeht, so war von vornherein anzunehmen, daß bei dem Bromobromid Entsprechendes stattfinde. Auch hier setzt in der Tat die erkaltende, noch stark ammoniakalische Lösung verhältnismäßig wenig gelbgrünliches, großkrystallinisches Salz ab, während der größere Rest (ca. $^2/_3$) in Lösung gehalten wird. Solche Lösungen wiesen eine weit hellere, mehr ins grünliche stechende Farbe auf als die rein wässrigen. Beim Einengen trat dann, nachdem alles Ammoniak weggekocht war, wieder die kanariengelbe Farbe des brombaltigen Kations auf, und beim Erkalten oder auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure schieden sich neben Roseosalz die Krystalle des Purpureosalzes aus.

Daß es mit der Vermutung, in der ammoniakalischen Lösung sei Roseobromid enthalten, seine Richtigkeit hatte, konnte durch

[1]) J. prakt. Chem. [2] **27**, (1883) 450.

eine von Jörgensen angegebene Reaktion, die allgemeine Gültigkeit für Roseosalze hat, bestätigt werden: ca. 2 ccm der ammoniakalischen, auf Roseosalz zu prüfenden Lösung wurden mit Bromwasserstoffsäure in mäßigem Überschuß versetzt. Dazu fügte man 3 bis 4 Tropfen einer kaltgesättigten Ferricyankaliumlösung. Nach einigem Stehen oder beim Umschütteln bildet sich ein rotbrauner Niederschlag des Roseorhodiumferricyanids. Purpureorhodiumbromid gab diese Reaktion nicht. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist befriedigend. Noch in 2 ccm einer nur $\frac{1}{6\,5\,0\,0}$ Roseosalz enthaltenden Lösung läßt sich dieses nach 12- bis 16-stündigem Stehen und nach Abgießen der Flüssigkeit mit der Lupe an den scharf umrissenen Kryställchen des Roseorhodiumferricyanids erkennen. Von einer Lösung, die $\frac{1}{2\,0\,0}$ Roseosalz enthält, geben 2 ccm beim Umschütteln sofort, von einer die $\frac{1}{4\,0\,0}$ enthält, geben ebenfalls 2 ccm nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag des Roseorhodiumferricyanids.

Herr Professor Dr. H. Lenk hatte die Güte, die Krystalle dieses Salzes einer mikroskopischen Untersuchung auf ihre krystallographischen Eigenschaften hin zu unterziehen. Leider waren die Kryställchen zu klein, als daß goniometrische Messungen an ihnen hätten gemacht werden können; die größten erreichten nur 0,011 mm an Länge. Wohl waren die bei Anwendung stark verdünnter Lösungen nach längerem Stehen ausgefallenen außerordentlich gut ausgebildet und zeigten hornblendeartigen, nicht, wie früher berichtet wurde[1]), augitähnlichen Habitus, nämlich sechsseitige Prismen, die an jedem Ende durch drei Rhombenflächen begrenzt sind. Da indessen niemals schiefe Auslöschung beobachtet wurde, so dürften die betrachteten Formen zunächst der hexagonal-rhomboëdrischen Krystallklasse zuzurechnen und als Kombinationen $\infty \cdot R \cdot R$ anzusehen sein; Dicke: Länge ungefähr = 1 : 3; Lichtbrechnung ziemlich stark; optischer Charakter positiv: c = c.

Vom Purpureobromid wäre noch zu erwähnen, daß aus seiner nach Kochen mit wässrigem Ammoniak erhaltenen Lösung ein Überschuß von halbverdünnter Bromwasserstoffsäure in der Kälte nur wenig eines weißlich gelben, mikrokrystallinischen Niederschlags erzeugte, der die Eigenschaften des Roseobromids

[1]) J. prakt. Chem. [2] **27**, (1883) 4.

erkennen ließ, nämlich sich ziemlich leicht in kaltem Wasser löste und daraus durch Ferricyanion abgeschieden wurde. Bei längerem Erwärmen der bromwasserstoffsauren Lösung auf dem Wasserbade — nicht über freier Flamme wegen heftigen Stoßens des schweren am Boden des Gefäßes befindlichen Salzes — vermehrte sich der Niederschlag ganz erheblich und wurde tief gelb. Nach zwei bis drei Stunden pflegte dann die Umwandlung des Roseosalzes in Purpureosalz vollendet zu sein, was durch Prüfung mit Ferricyankalium festgestellt werden konnte.

Nach Jörgensen geht die Umwandlung des festen, sowie des in Lösung befindlichen Roseosalzes in Purpureosalz schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich, schneller beim Aufbewahren des festen Salzes über konzentrierter Schwefelsäure und beim Erwärmen desselben auf 100°.

Das lufttrockene Purpureobromid verträgt diese Temperatur sehr gut. Es verliert dabei zunächst nur geringe Spuren von noch zurückgehaltenem Wasser und behält dann, selbst bei tagelangem Erwärmen, konstantes Gewicht.

Den Bromgehalt des Salzes bestimmten wir in drei Probeanalysen in der Weise, daß wir 0,2 bis 0,5 g der Substanz im Wasserstoffstrom glühten, das entstandene Bromammonium in den dem Reduktionsrohr vorgelegten, mit salpetersaurer Silbernitratlösung beschickten Volhard'schen Enten auffingen und das Bromsilber zur Wägung brachten[1]).

0,4659 g Subst.: 0,6133 g AgBr.
0,2087 g Subst.: 0,2745 g AgBr.
0,3690 g Subst.: 0,4858 g AgBr.

Ber.: 56,04 % Br. Gef. 56,02% Br; 55,97% Br; 56,03% Br; Mittel 56,01% Br.

Das spezifische Gewicht des Bromopentamminrhodiumbromids wurde von Jörgensen in zwei Versuchen bei 17,5° zu 2,650 und 2,643 bestimmt. Daraus geht hervor, daß das Salz von

---

[1]) Über diese bequeme Analysenmethode wird Herr Professor Dr. A. Gutbier ebenfalls später berichten.

annähernd ebensogroßem Molekularvolumen ist, wie das isomorphe Purpureokobaltibromid:

	Mittl. spez. Gew.	Temp.	Mittl. Mol.-Volumen
$[Br(Rh \cdot 5\,NH_3)]Br_2$	2,647	17,5°	323,4
$[Br(Co \cdot 5\,NH_3)]Br_2$	2,059	17,0°	309,3
			Diff. 14,1

Atomgewichtsbestimmung.

Weil hier die Bestimmung des Rhodiums als Metallschwamm durch Glühen im Wasserstoffstrome die vorteilhaftesten Versuchsbedingungen und somit die beste Aussicht auf Genauigkeit der Resultate zuläßt, entschlossen wir uns, diesen Weg einzuschlagen. Wir bedienten uns dazu des in Fig. 3 wiedergegebenen Apparates.

Bei seiner Anordnung war von vornherein berücksichtigt, daß der Rhodiumschwamm Wasserstoff verschluckt[1]). Unmittelbar aus der Wasserstoffatmosphäre an die Luft gebracht, würde sich das Rhodium dann infolge seiner kräftigen katalytischen Eigenschaften sogleich mit Wasser beschlagen, das durch Trocknen bei niedrigen Temperaturen nur unvollkommen entfernt werden könnte. Bei höheren Temperaturen aber wäre eine, wenn auch nur geringfügige Oxydation des feinverteilten Metalls nicht aus dem Bereich der Möglichkeiten zu verweisen. Diesem Übelstand konnte nach Beobachtungen, welche A. Krell[2]) bei der Bestimmung des Palladiums durch Glühen des Palladosammin-chlorids im Wasserstoffstrom, die ferner Seubert und Kobbé[3]) bei derjenigen des Rhodiums gemacht hatten, leicht abgeholfen werden. Durch schwaches Erhitzen des mit Wasserstoff beladenen Rhodiums in einer absolut trockenen und sauerstofffreien Kohlendioxydatmosphäre gelang es uns, das Metall absolut frei von Wasserstoff zu erhalten.

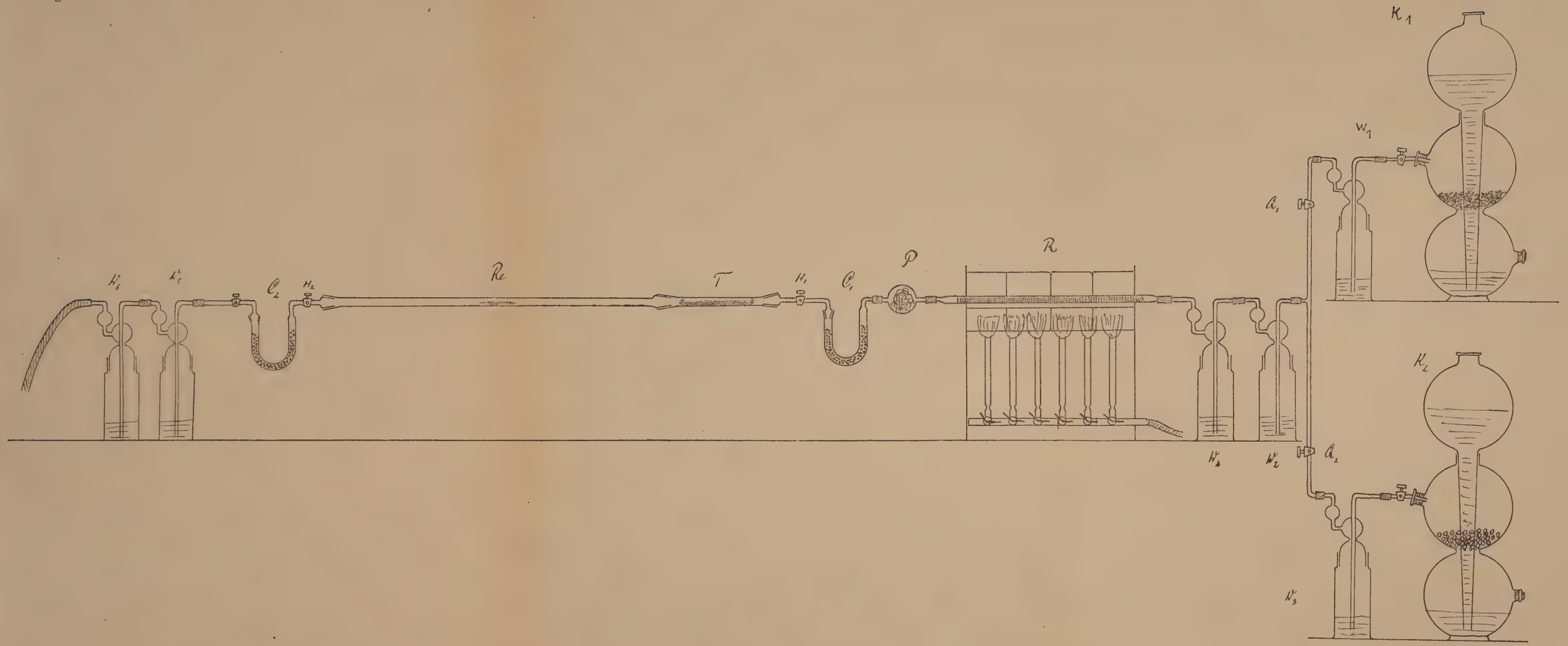
Von praktischer Bedeutung war es, die Zuleitung der Gase so einzurichten, daß vom Wasserstoff zum Kohlendioxyd und

[1]) Hierüber wird später berichtet, da die Versuche, die Herr Professor Dr. A. Gutbier gemeinschaftlich mit den Herren H. Dittmar und H. Schmidt ausführt, noch nicht abgeschlossen sind.

[2]) Inauguraldissertation, Erlangen 1906.

[3]) l. c.

Fig. 3.



umgekehrt übergegangen werden konnte, ohne daß am Apparat irgend eine Änderung vorgenommen werden mußte, durch welche Luft in denselben gekommen wäre.

Wie die Figur zeigt, werden die Gase in Kippschen Apparaten entwickelt, der Wasserstoff mittels platinierten, reinsten, arsenfreien Zinks und reiner, destillierter, verdünnter Schwefelsäure, das Kohlendioxyd aus ausgekochtem Marmor mit destillierter, verdünnter Salzsäure. Der Wasserstoff passiert eine Waschflasche, die mit Kalilauge, das Kohlendioxyd eine solche, die mit einer Lösung von primärem Natriumkarbonat beschickt ist. Für beide Gase dienen zur weiteren Reinigung, bzw. zur Trocknung eine Waschflasche mit Permanganatlösung und eine, die reinste, konzentrierte Schwefelsäure enthält. Weiterhin gelangen die Gase in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die mit reduzierten Kupferspiralen gefüllt ist und in einem kleinen Verbrennungsofen auf dunkle Rotglut erhitzt wird. Der Gasstrom tritt dann durch eine Kugelröhre mit Palladiumasbest und durch ein Chlorcalcium-U-Rohr in die mit sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd gefüllte und mittels guter Glasschliffe fest eingefügte Röhre, wo jede Spur von Feuchtigkeit zurückgehalten wird. Nun erst passieren die Gase das eigentliche Reduktionsrohr, um schließlich durch ein Chlorcalciumrohr und zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen in einen Abzug zu gelangen. Die beiden letztgenannten Vorrichtungen sollten das Eindringen von Luft und Feuchtigkeit an diesem Ende des Apparates verhindern.

Zur Wägung diente die von W. Spoerhase gelieferte Wage, deren Einrichtung in den aus dem Erlanger Laboratorium unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier publicierten Arbeiten bereits öfters geschildert worden ist, so daß ich eine Beschreibung dieses Instruments und des Wägeverfahrens nicht noch einmal zu geben brauche.

Ein langes, breites und tiefes Schiffchen aus bestem Meißner Porzellan wurde, durch Auskochen mit Bromwasserstoff und destillierter Salpetersäure, darauf durch mehrstündige Behandlung mit strömendem Wasserdampf gut vorbereitet, solange über dem

Gebläse auf helle Rotglut erhitzt, bis drei aufeinanderfolgende Wägungen Gewichtskonstanz anzeigten Dies pflegte bei einem, wie angegeben, vorbereiteten Schiffchen nach ca. achtstündigem Glühen erreicht zu sein. Das Schiffchen wird in einem Wägerohr mit beiderseits exakt eingeschliffenen Hohlstopfen aufbewahrt und nach dem Glühen jedesmal je zwei Stunden im Wägezimmer im Exsikkator bis zur Wägung belassen. Nun wird die Substanz — etwa 1 bis 3 g — eingefüllt, und zwar wegen der Gefahr des Sprühens[1]) so, daß das lockere Häufchen mit einem Spatel etwas zusammengedrückt wird und mit seiner Basis nur den mittleren Teil vom Boden des Schiffchens berührt. Im Schiffchen wird dann die zwar schon absolut trockene Substanz zur Vorsicht nochmals solange auf 100° erwärmt bis dreimal hintereinander Gewichtskonstanz beobachtet werden kann, was bei unserem Atomgewichtspräparat stets sofort der Fall zu sein pflegte. Jetzt wird das Schiffchen unmittelbar aus dem Wägerohr in die Reduktionsröhre hineingeschoben, die Verbindungen werden sorgsam wiederhergestellt, und die Luft durch Kohlendioxyd aus dem ganzen Apparat entfernt. Ist dies geschehen, so wird der kleine Verbrennungsofen langsam angeheizt und die Temperatur allmählich gesteigert, bis das Rohr mit den Kupferspiralen dunkelrot glüht. Der Kohlendioxydstrom wird nun abgestellt und durch Wasserstoff ersetzt.

Sobald das Kohlendioxyd quantitativ durch Wasserstoff ersetzt ist, beginnt man mit der Zersetzung der Substanz. Das Erhitzen muß peinlichst so geregelt werden, daß die Zersetzung der Substanz ausschließlich durch den heißen Gasstrom und äußerst langsam erfolgt.

In einem ganz schwachen Wasserstoffstrome wurde das Rohr ungefähr zwei Finger breit von der Stelle, an der sich das Schiffchen befand, zunächst mit einem Mikrobrenner erwärmt, bis die Zersetzung der Substanz eingeleitet war, und nun durch langsames Vorrücken mit dem Brenner allmählich vollständig herbeigeführt werden konnte. Die Zersetzung geht äußerst ruhig vor sich, wenn man — worauf man nicht peinlich und sorgfältig genug achten kann — mit dem Brenner stets mindestens

[1]) Auf diese Erscheinungen wird Herr H. Dittmar in seiner Dissertation demnächst ausführlich eingehen.

einen Zentimeter von der Stelle entfernt bleibt, an der eben die Reduktion vor sich geht. Hauptbedingung ist natürlich, daß das Analysenmaterial vorher im Achatmörser zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben worden ist.

Das Ammoniumbromid verflüchtigt sich langsam und schlägt sich teils auf der noch unzersetzten Substanz, teils an den Wandungen der Röhre in Gestalt einer schneeweißen Masse nieder. Der Prozeß wurde so geleitet, daß die erstmalige Reduktion stets volle drei bis fünf Stunden Zeit in Anspruch nahm.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, die letzten Reste des Ammoniumbromids aus dem schwammförmigen Rhodium zu vertreiben und das Zurücksublimieren des Salzes zu verhindern. Wir erreichten dies dadurch, daß wir, nachdem das Salz vollständig zersetzt worden war, einen stärkeren Gasstrom durch den Apparat gehen ließen und durch geringe Erhöhung der Temperatur das Ammoniumbromid vom Schiffchen weit weg trieben, während das Reduktionsrohr an dem Teile, wo der Gasstrom eintrat, das Schiffchen aber noch nicht lag, mittels eines mit Schwalbenschwanzaufsatze versehenen Teklubrenners erhitzt wurde. Aus dieser kurzen Beschreibung erkennt man, daß zur erfolgreichen Ausführung einer derartigen Bestimmung immer zwei Personen zusammenarbeiten müssen.

War nun das Ammoniumbromid genügend weit vom Schiffchen entfernt worden, so ließ man die Röhre auf etwa 200° abkühlen, schaltete den Wasserstoffstrom aus, leitete sofort Kohlendioxyd ein und erhitzte unter diesem das Rhodium noch einmal, um den Wasserstoff vollständig zu vertreiben. Dann ließ man im Kohlendioxydstrome vollständig erkalten, öffnete den Apparat bei T und schob das Wägeröhrchen ein wenig in das Reduktionsrohr ein. Dann führten wir das Schiffchen mit Hilfe einer langen aus einem Glasstabe und dickem Platindraht gebildeten Zange in das Wägeröhrchen über, verdrängten aus letzterem das Kohlendioxyd mit Hilfe eines einfachen Apparats durch sorgfältig gereinigte und getrocknete Luft und wogen nach zwei Stunden.

Der ganze Prozeß wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß nach Beendigung der Versuche auch nicht das geringste Stäubchen

von Metall an den Wandungen des Glasrohres wahrzunehmen war. Das Rhodium fand sich nach der Reduktion als zusammenhängendes, lockeres, hellgrau gefärbtes Stäbchen im Schiffchen vor.

Daß das Rhodium frei von Gasen auf seiner Oberfläche war, wurde in jedem Falle folgendermaßen nachgewiesen: Das Schiffchen wurde, nachdem konstantes Gewicht erwiesen war, in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die an einem Ende zugeschmolzen war, während sie am anderen Ende durch einen gasdicht eingeschliffenen Glashahn verschlossen werden konnte. Dieses Rohr wurde mittels eines Rückschlagventils und einer mit echtem Blattgold gefüllten Kugelröhre mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe verbunden. Sobald Sprengel'sches Vakuum erreicht war, wurde das Rohr in seiner ganzen Länge ziemlich stark erhitzt. Man konnte dabei aber weder ein Gas auspumpen, noch auch nach dem im Vakuum erfolgten Erkalten des Schiffchens eine Gewichtsveränderung konstatieren.

Es ist also durch diese Versuche nachgewiesen, daß unter den von uns gewählten Bedingungen das Rhodium rein und frei von irgendwelchen Gasen erhalten wird.

Resultate.

Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert.

Zunächst wurden alle diejenigen Korrekturen angebracht, die sich aus der von der Normal-Eichungskommission in Berlin ausgearbeiteten Tabelle für die Gewichte der Erlanger Wage ergeben.

Zu den weiteren Berechnungen setzte man für die spezifischen Gewichte folgende Zahlen ein: Luft = 0,0012, Messing = 8,0, Platin = 21,4, Porzellan = 2,5, Bromopentammin-rhodiumbromid = 2,647 und Rhodium = 12,1.

Das Atomgewicht selbst wurde folgendermaßen berechnet:

Bezeichnet man mit a die angewandte Menge der Analysensubstanz und mit g die gefundene Menge des Rhodiums, so gibt a—g = m die Menge des durch die katalytische Wirkung des fein verteilten Metalls in Form von Ammoniumbromid verflüchtigten Ammoniaks und Broms an; m entspricht also $5\ NH_3 + 3\ Br$.

Es gilt somit die Gleichung:

$$m : g = (5\ NH_3 + 3\ Br) : x$$

wobei x das gesuchte Atomgewicht ist. Hieraus folgt:

$$x = \frac{(5\ NH_3 + 3\ Br) \cdot g}{m}$$

oder, wenn wir — unter der Annahme, daß N = 14,01, Br = 79,92 und H = 1,008 ist[1]) — die Zahl für das Molekulargewicht $(5\ NH_3 + Br) = 324{,}93$ einsetzen:

$$x = \frac{g}{m} \cdot 324{,}93.$$

Erhalten wurden folgende Zahlen:

Nr.	Angewandte Substanz g	Gefunden Rhodium g	Gefunden Rhodium %	Atomgewicht
1	0,87624	0,21057	24,031	102,78 4
2	1,56500	0,37638	24,049	102,98 0
3	2,04033	0,49069	24,049	102,88 8
4	2,00120	0,48135	24,053	102,90 8
5	1,89278	0,45525	24,051	102,90 1
6	2,30210	0,55416	24,071	103,01 4
7	1,02065	0,24555	24,058	102,93 7
8	1,31485	0,31622	24,049	102,89 0
9	1,86060	0,44766	24,059	102,94 7
10	1,51040	0,36339	24,059	102,94 2
	16,38415	3,94122	24,055	102,91 9

Maximum:	103,01 4
Minimum:	102,78 4
Höchste Differenz:	0,23 0
Arithmetisches Mittel:	102,91 9
Wahrscheinliches Mittel:	102,91 9.

[1]) Internationale Atomgewichte 1909.

Es erscheint interessant, mit diesen meinen Resultaten die Ergebnisse zu vergleichen, die Seubert und Kobbé[1]) bei ihren Untersuchungen und Hüttlinger[2]) bei seinen vorläufigen Bestimmungen erhalten hat.

Seubert und Kobbé wandten — ich rechne mit ihren auf das Vakuum korrigierten Werten — 19,0564 g Chloropentamminrhodiumchlorid an und wogen 6,6581 g Rhodium. Unter Zugrundelegung der oben angeführten neuen Atomgewichte und von Cl = 35,46 ergibt sich hieraus für das Atomgewicht des Rhodiums die Zahl = **102,86**.

Hüttlinger wandte bei seinen vorläufigen Bestimmungen 4,58066 g Chloropentamminrhodiumchlorid an und wog 1,60123 g Rhodium. Nach diesen Analysen beträgt also das Atomgewicht des Rhodiums **102,94**.

Aus den zehn in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Bestimmungen, bei denen 16,38415 g Bromopentamminrhodiumbromid 3,94122 g Rhodium lieferten, ergibt sich für das Atomgewicht der Wert 102,92.

Das ist eine Zahl, die sich mit denen von Seubert und Kobbé einerseits und von Hüttlinger andererseits in bester Übereinstimmung befindet, und es ist wahrscheinlich, daß dem Atomgewicht des Rhodiums dieser Wert zuzuerteilen ist.

Bevor aber die im Erlanger Laboratorium in Gang befindlichen Untersuchungen über diese Frage noch nicht abgeschlossen sind, kann auf eine Diskussion der hier mitgeteilten Zahlen noch nicht näher eingegangen werden.

Vorliegende Arbeit wurde in der anorganisch-chemischen Abteilung des Kgl. Universitätslaboratoriums zu Erlangen unter der äußerst liebenswürdigen Leitung des Herrn Professor Dr. A. Gutbier ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für alle mir gewährte, sehr tatkräftige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

Lebenslauf.

Kurt Ulrich Renz, geb. am 30. Oktober 1880 in Stuttgart als Sohn des † Dr. med. Karl Renz und seiner Gemahlin Henriette, geb. Bühler, besuchte verschiedene Anstalten mit dem Lehrgang des Realgymnasiums, deren letzte er mit dem Zeugnis der Reife im Sommer 1901 verließ. Er gehörte dann zwei Semester lang dem Polytechnikum in Stuttgart als Beflissener der Bauingenieurkunst an. Vom Herbst 1902 bis zum Frühjahr 1907 studierte er an der Münchener Universität Chemie, um sich nach absolviertem Verbandsexamen an der Universität Erlangen der Bearbeitung vorliegender Dissertation zu widmen.